

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift  
①⑪ DE 3804908 A1

⑤① Int. Cl. 4:  
B 60 C 1/00

②① Aktenzeichen: P 38 04 908.2  
②② Anmeldetag: 17. 2. 88  
②③ Offenlegungstag: 25. 8. 88



DE 3804908 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
17.02.87 JP P 62-35304

⑦① Anmelder:  
Toyo Tire & Rubber Co., Ltd. (Toyo Gomu Kogyo K.K.), Osaka, JP

⑦④ Vertreter:  
Schwabe, H., Dipl.-Ing.; Sandmair, K., Dipl.-Chem.  
Dr.Jur. Dr.rer.nat.; Marx, L., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:  
Nakayama, Rinichi, Osaka, JP; Yoshida, Yasunori,  
Hyogo, JP; Iwama, Satoshi, Osaka, JP

⑤④ Gummizusammensetzung für eine Reifenlauffläche

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Gummizusammensetzung für eine Reifenlauffläche von 100 Gew.-% Gummi des Diensystemgummis, dem x Gew.-% Ruß und y Gew.-% Weichmacher hinzugefügt wurden. Der Weichmacher enthält z Gew.-% des flüssigen Polymers. Die Mengen von x, y und z werden durch die Ungleichungen  $(5/8)x - 20 \leq y \leq x$  und  $(y/5) + 5 \leq z$  beschrieben. Das flüssige Polymer hat einen Fließpunkt von 20°C oder weniger. Die gemäß der Erfindung geschaffene Gummizusammensetzung verleiht einer Reifenlauffläche verbesserte Leistungen was Steigvermögen, Bremsleistung und Leistung bei stehendem Start sowohl auf Eis wie auf Schnee anbetrifft. Außerdem wird die Lebensdauer des Gummis verlängert und die Laufflächenleistungsverschlechterung wird auf ein Minimum herabgesetzt.

DE 3804908 A1

## OS 38 04 908

## Patentansprüche

1. Gummizusammensetzung für eine Reifenlauffläche, dadurch gekennzeichnet, daß sie  $x$  Gew.-% Ruß,  $y$  Gew.-% Weichmacher und  $z$  Gew.-% flüssiges Polymer in dem Weichmacher gemäß der Formeln  $(5/8)x - 20 \leq y \leq x$  und  $(y/5) + 5 \leq z$  mit Bezug auf 100 Gew.-% Gummi des Diensystemgummis enthält, wobei ein Fließpunkt des flüssigen Polymer  $20^\circ\text{C}$  oder weniger beträgt.
2. Gummizusammensetzung für eine Reifenlauffläche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Diensystemgummi in einer Menge von 100 Gew.-% Ruß in einer Menge von  $x$  Gew.-% und einen Weichmacher in einer Menge von  $y$  Gew.-% enthält, wobei das Verhältnis zwischen  $x$  und  $y$  durch die Ungleichung  $(5/8)x - 20 \leq y \leq x$  gegeben ist.
3. Gummizusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher ein flüssiges Polymer in der Menge von  $z$  Gew.-% gemäß der Ungleichung  $(y/5) + 5 \leq z$  umfaßt.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Polymer einen Fließpunkt von  $20^\circ\text{C}$  oder weniger aufweist.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rußgehalt 80 Gew.-% beträgt und der Weichmacher 20 Gew.-% Naphtenöl und 30 Gew.-% flüssiges Polybutadien mit einem Fließpunkt von  $-45^\circ\text{C}$ , also insgesamt 50 Gew.-% umfaßt.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rußgehalt 60 Gew.-% beträgt und der Weichmacher 15 Gew.-% Naphtenöl und 15 Gew.-% flüssiges Polybutadien mit einem Fließpunkt von  $-45^\circ\text{C}$ , also insgesamt 30 Gew.-% umfaßt.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rußgehalt 80 Gew.-% beträgt und der Weichmacher 20 Gew.-% Naphtenöl und 45 Gew.-% flüssiges Polybutadien mit einem Fließpunkt von  $15^\circ\text{C}$ , also insgesamt 65 Gew.-% enthält.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rußgehalt 80 Gew.-% beträgt und der Weichmacher 80 Gew.-% flüssiges Polybutadien mit einem Fließpunkt von  $15^\circ\text{C}$ , also insgesamt 80 Gew.-% beträgt.
9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rußgehalt 80 Gew.-% beträgt und der Weichmacher 30 Gew.-% flüssiges Polybutadien mit einem Fließpunkt von  $-55^\circ\text{C}$ , also insgesamt 30 Gew.-% beträgt.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Gummizusammensetzungen für Reifenlaufflächen, die nicht nur zur Verwendung bei gewöhnlichen gepflasterten Straßen geeignet sind, sondern insbesondere geeignet sind zur Verwendung bei eisigen und schneebedeckten Straßen.

Üblicherweise wurden für das sichere Fahren auf eisigen und schneebedeckten Straßen in vielen Fällen Spike-Reifen verwendet. Spike-Reifen erzeugen jedoch Staub und Lärm. In Anbetracht dieser Umweltsprobleme wurde die Verwendung von Spike-Reifen fragwürdig.

Deshalb wurde vor einigen Jahren ein Reifen ohne Spikes, der sogenannte spikelose Reifen, eingeführt. In seinem jetzigen Entwicklungsstadium ist dieser spikelose Reifen dem Spike-Reifen in drei Bereichen unterlegen: Steigvermögen, Bremsleistung und Leistung bei stehendem Start. Bei dem spikelosen Reifen wird üblicherweise auch aufgrund der Notwendigkeit, die Härte des Lauffächenteils zu verringern, eine große Menge eines Weichmachers verwendet. In vielen Fällen wandert dieser Weichmacher in andere Teile des Reifens, wie den Gürtel- oder Flankenteil oder er geht in dem Lauffächenteil durch Verdampfung usw. verloren, wodurch die ursprüngliche Leistung der Lauffächengummis einen Qualitätsverlust erleidet.

Deshalb ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Gummizusammensetzungen für die Reifenlauffläche zu schaffen, die das Steigvermögen und die Bremsleistung sowie die Leistung bei stehendem Start der Reifenlauffläche verbessern, wenn sie bei Eis und Schnee verwendet wird.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Gummizusammensetzungen für die Reifenlauffläche zu schaffen, die die Lebensdauer des Lauffächengummis verlängern und den Qualitätsverlust der Leistung des Lauffächengummis so weit wie möglich mit Bezug auf die von herkömmlichen spikelosen Reifen verringern können.

Um die vorstehenden Aufgaben zu erfüllen, verwendet die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzungsstruktur die flüssige Polymere oder eine Mischung von flüssigen Polymeren und anderen Weichmachern enthält. Weiterhin werden spezifische flüssige Polymere verwendet, die einen Fließpunkt von  $20^\circ\text{C}$  oder weniger haben. Weiterhin sind die Verhältnisse zwischen den Gehalten an den Bestandteilen Ruß ( $x$  Gew.-%) Weichmacher einschließlich flüssigem Polymer ( $y$  Gew.-%) und flüssigem Polymer ( $z$  Gew.-%)  $(5/8)x - 20 \leq y \leq x$  und  $(y/5) + 5 \leq z$ .

Wenn der Gehalt  $y$  des Weichmachers, einschließlich des flüssigen Polymer, außerhalb des vorstehenden Bereichs mit Bezug auf den Rußgehalt  $x$  liegt, sind die Leistungen, die von der Reifenlauffläche verlangt werden, nicht zufriedenstellend und die Verarbeitbarkeit leidet aufgrund von übermäßiger Klebrigkeit. Der Rußgehalt liegt vorzugsweise in dem Bereich von 40 bis 130 Gew.-%. Das flüssige Polymer wird allein oder in Kombination mit einem hoch aromatischen Öl, Naphtenöl, Weichmacher usw. innerhalb des vorstehenden Bereichs verwendet. Wenn der Gehalt an flüssigem Polymer  $z$  außerhalb des angegebenen Bereichs liegt, neigt die Härte dazu, niedriger zu sein, und selbst, wenn die Härte aufrechterhalten werden kann, kann eine übermäßige Erhöhung der Härte nach Gebrauch des Reifens nicht verhindert werden.

Wenn der Erweichungspunkt des flüssigen Polymer  $20^\circ\text{C}$  übersteigt, kann es nicht als Weichmacher dienen und die Verarbeitbarkeit leidet. Folglich ist es vorzuziehen, ein flüssiges Polymer mit einem Fließpunkt von  $20^\circ\text{C}$ .

## OS 38 04 908

oder weniger zu wählen.

Wünschenwerte flüssige Polymere sind flüssiges Polybutadien, flüssiges Polybuten, flüssiges Polyisopren, flüssiges Chloropren, flüssiges Polyisobutylen, flüssiges Polystyrolbutadien, flüssiges Polyisoprenisobutylen usw.

Deshalb kann die Härte durch die Verwendung eines flüssigen Polymer innerhalb eines angegebenen Gehaltsbereichs verringert werden und der Bereich, der mit der Straßenoberfläche in Berührung kommt, kann vergrößert werden, wodurch das Steigvermögen, die Bremsleistung und die Leistung beim stehendem Start verbessert werden. Außerdem hat das flüssige Polymer ein relativ hohes Molekulargewicht und bewegt sich kaum in dem Gummi im Vergleich zu Öl usw., sodaß die Wanderung in die anderen Teile des Reifens und die Verdampfung verhindert oder auf einem Mindestmaß gehalten werden können. Als Folge davon, kann die Lebensdauer des spikelosen Reifens verlängert werden.

Die Tabelle zeigt Beispiele von bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Gummizusammensetzungen und Vergleichsbeispiele. Zusätzlich zu den in der Tabelle gezeigten Bestandteilen sind 3 Teile Zinkweiß, 2 Teile Stearinsäure; 1 Teil Stantoflex 13 (Paraphenylendiaminsystemalterungsschutzmittel (Antioxidationsmittel)) 1,5 Teile Nacceler MSA-G (Sulfenamidvulkanisierungsbeschleuniger) und 2 Teile Schwefel in allen Ausführungsformen und Vergleichsbeispielen vorhanden. Alle Bestandteile wurden unter Verwendung eines Banbury-Mischers gemischt, um eine homogene Mischung zu bilden, und das verwendete flüssige Polymer war flüssiges Polybutadien. Danach wurden die Gummieigenschaften sowohl für die Zusammensetzungen der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung und der Vergleichsbeispiele bestimmt. Die Ergebnisse sind auch in der Tabelle angegeben.

## OS 38 04 908

	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Naturgummi	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Cis 1,4 BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Ruß (x) <sup>1)</sup>	80	60	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	60	80	80	80
Aromatisches Öl																			60
Naphthenöl	20	15	20				45	65	25	10	25	60	65	60		10	10	60	
L-BR A <sup>2)</sup>	30	15					15		5			30	20		10				
L-BR B <sup>3)</sup>					30											5			
L-BR C <sup>4)</sup>			45	80															
L-BR D <sup>5)</sup>						80		15		25	10			30			15		
Gesamtmenge an Weichmacher (y) <sup>6)</sup>	50	30	65	80	30	80	60	80	30	35	35	90	85	90	10	15	25	60	60
(S/8) x 20	30	17,5	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	17,5	17,5	30	30	30
(y/5) + 5	15	11	18	21	11	21	17	21	11	12	12	23	22	23	7	8	10		
LBR Fließpunkt <sup>7)</sup>	-45	-45	15	15	-55	25	-45	25	-45	25	25	-45	-45	25	-45	-55	25		
Härte <sup>8)</sup>																			
(ursprünglich)	51	52	52	50	56	52	47	40	62	66	64	32	35	39	62	60	67	48	52
(nach Alterung) <sup>9)</sup>	54	54	54	53	58	54	53	49	65	68	67	40	44	47	64	63	70	56	57
Änderung der Härte <sup>10)</sup>	3	2	2	3	2	2	6	9	3	2	3	8	9	8	2	3	3	8	5
Pico-Abriebsindex <sup>11)</sup>	101	108	104	100	135	108	94	66	138	151	143	54	50	70	142	135	160	86	100
Reibungsindex auf Eis <sup>12)</sup>																			
ursprünglich	112	110	108	109	105	95	115	118	88	80	84	129	123	116	90	92	77	113	100
nach Alterung	107	107	105	104	102	92	100	98	83	77	79	109	100	96	87	87	73	93	92
Rollbarkeit <sup>13)</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

## Anmerkungen:

- <sup>1)</sup> Ruß (ISAF);  
<sup>2)</sup> Flüssiges Polybutadien, Fließpunkt -45°C;  
<sup>3)</sup> Flüssiges Polybutadien, Fließpunkt -55°C;  
<sup>4)</sup> Flüssiges Polybutadien, Fließpunkt 15°C;  
<sup>5)</sup> Flüssiges Polybutadien, Fließpunkt 25°C;  
<sup>6)</sup> Gesamtmenge an Weichmacher (y) = Menge an flüssigem Polybutadien (x) + Menge an anderen Weichmachern;  
<sup>7)</sup> Der Fließpunkt wurde unter Verwendung der Methode gemäß JIS K2269 gemessen;  
<sup>8)</sup> Die Härte wurde gemäß JIS K6301 gemessen;  
<sup>9)</sup> Die Härte bei 25°C nach Wärmealterung bei 50°C während zwei Monaten.  
<sup>10)</sup> Die Änderung der Härte zeigt den Unterschied in der Härte, der erhalten wurde, indem man die ursprüngliche Härte von der Härte nach Alterung abgezogen hat.

<sup>11)</sup> Die Auswertung des Pico-Abriebsindex wurde unter Verwendung eines Pico-Abriebsprüfgeräts durchgeführt. Für das Vergleichsbeispiel 14 wurde dem Index ein Wert von 100 zugewiesen. Der Abriebswiderstand wird höher, wenn der numerische Wert des Index höher wird.

<sup>12)</sup> Die Auswertung des Reibungsindex auf Eis wurde unter Verwendung eines tragbaren Rutschwiderstandstestgeräts durchgeführt, indem die Straßenoberfläche mit Eis bedeckt wurde und Teststücke in dem Anfangszeitraum und nach Alterung verwendet wurden. Für das Vergleichsbeispiel 14 wurde dem Index ein Wert von 100 zugewiesen. Ein höherer numerischer Wert zeigt eine größere Reibung auf Eis an. Die angewandten Alterungsbedingungen waren Erhitzung auf 50°C über einen Zeitraum von zwei Monaten.

<sup>13)</sup> Mit Bezug auf die Rollverarbeitbarkeit, wurde die Rollverarbeitbarkeit bewertet, indem den jeweiligen Gummizusammensetzungen nach dem Mischen 3 Noten zugeordnet wurden: O bezeichnet "gut", Δ bezeichnet "akzeptabel (ziemlich gut)" und X bezeichnet "abgelehnt".

## OS 38 04 908

Es ist aus der Tabelle ersichtlich, daß die Änderungen in der Härte aufgrund von Alterung in den Vergleichsbeispielen 13 und 14, bei denen herkömmliche Weichmacher wie aromatische Öle verwendet werden und die keine flüssigen Polymere enthalten, sehr groß sind und auch daß die Änderung des Reibungsindex auf Eis beträchtlich ist. Deshalb sind diese Zusammensetzungen nicht wünschenswert. Die Vergleichsbeispiele 1 bis 14 zeigen, daß, selbst wenn ein flüssiges Polymer enthaltender Weichmacher verwendet wird, das flüssige Polymer die Zusammensetzungsverhältnisse, die durch die vorstehend erwähnten spezifischen Ungleichungen dargestellt werden, erfüllen und einen Fließpunkt von 20°C oder weniger haben muß. Sonst können die ausgeglichenen Eigenschaften was zufriedenstellende Härte, Pico-Abriebsindex, Reibungsindex auf Eis und Rollverarbeitbarkeit anbetrifft nicht erhalten werden.

In den Vergleichsbeispielen 1 und 5 beispielsweise, in denen Weichmacher verwendet werden, die die angegebenen flüssigen Polymere in Mengen enthalten, die die vorgeschriebenen Ungleichungen erfüllen, sind die Härte und die Änderung der Härte vor und nach der Alterung zufriedenstellend, aber der Reibungskoeffizient auf Eis wie auch die Rollenverarbeitbarkeit sind eher niedriger als bei den Vergleichsbeispielen 13 und 14, da flüssige Polymere mit Fließpunkten von 20°C oder mehr verwendet werden. In dem Vergleichsbeispiel 2, bei dem der Gehalt an flüssigem Polymer in dem Weichmacher weniger beträgt als die angegebene Menge, ist die Änderung der Härte vor und nach der Alterung auch groß, und es wird beobachtet, daß die Härte dazu neigt, nach der Wärmealterung größer zu werden. Folglich ist die Änderung des Reibungsindex auf Eis groß und seine Verringerung ist beträchtlich.

Andererseits werden in dem Vergleichsbeispiel 3 die angegebenen Ungleichungen nur mit Bezug auf das Verhältnis zwischen der Menge an Ruß und der Gesamtmenge an Weichmacher erfüllt, und die Änderung in der Härte ist sehr groß und auch der Pico-Abriebsindex ist extrem niedrig. Außerdem ist die Verringerung des Reibungsindex auf Eis auffallend und die Rollbearbeitbarkeit ist niedrig.

Im Vergleichsbeispiel 7 hat das flüssige Polymer den erforderlichen Fließpunkt, aber es ist in dem Weichmacher in einer Menge vorhanden, die nahe an der unteren Grenze des angegebenen Bereichs liegt und die Gesamtmenge an Weichmacher ist höher als die Menge an Ruß. Als Folge davon, nimmt der Reibungsindex auf Eis, der anfänglich hoch ist, während des Alterns sehr ab. Außerdem ist die Änderung der Härte deutlich, der Pico-Abriebsindex ist niedrig und die Rollbearbeitbarkeit ist niedrig.

Anders als die vorstehend erwähnten Vergleichsbeispiele enthalten die Ausführungsformen 1 bis 4 Ruß ( $x$  Gew.-%), Weichmacher ( $y$  Gew.-%) und flüssiges Polymer in dem Weichmacher ( $z$  Gew.-%) gemäß dem Verhältnissen von  $(5/8)x - 20 \leq y \leq x$  und  $(y/5) + 5 \leq z$  mit Bezug auf 100 Gew.-% Gummi des Diensystemgummis und verwenden flüssige Polymere mit Fließpunkten von 20°C oder weniger. Für diese Zusammensetzungen sind die Härte und ihre Änderung, der Pico-Abriebsindex, der Reibungsindex auf Eis und seine Änderung und die Rollverarbeitbarkeit alle zufriedenstellend. Dies zeigt, daß sie Gummizusammensetzungen mit spezifisch gut ausgeglichenen Eigenschaften sind.

Wie vorstehend beschrieben umfaßt die vorliegende Erfindung ein flüssiges Polymer mit einem Fließpunkt unterhalb einer angegebenen Temperatur, das oberhalb einer angegebenen Menge in dem Weichmacher vorhanden ist und auch innerhalb eines angegebenen Bereichs mit Bezug auf die Menge an Ruß begrenzt ist. Als Folge sind alle Leistungsparameter einschließlich Steigvermögen auf Eis und Schnee, Bremsleistung und Leistung bei stehendem Start verbessert. Außerdem verlängern die in der vorliegenden Erfindung angegebenen Zusammensetzungen die Lebensdauer des Gummis.

- Leerseite -